

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295837

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 8 G 18/40	N D V		C 0 8 G 18/40	N D V

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-102258

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 戸村 次男

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 村松 一郎

千葉県市原市ちはら台4-12-15

(72) 発明者 加瀬 光雄

千葉県千葉市美浜区幸町1-5-2-706

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子及びそれを含有するジェットインク

(57) 【要約】

【構成】 顔料を内包し、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【効果】 本発明は、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの詰まりがない顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料を内包し、平均粒子径が 5～700 nm で、かつ最大粒子径が 1000 nm 以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターの m 値に於いて 1.3 以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 2】 有機溶剤に不溶であることを特徴とする請求項 1 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 3】 有機溶剤がアセトンであることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 4】 ポリマー微粒子が架橋構造を有することを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 5】 ポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 6】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 7】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、ポリアミン (C) を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子。

【請求項 8】 ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか一つに記載のポリマー微粒子。

【請求項 9】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) と平均粒径が 50 nm 以下の顔料とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 10】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) が分子中にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする、請求項 9 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 11】 分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする請求項 10 に記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 12】 イオン対を形成し得る基を有するポリオール (A) とポリアミン (C) との水酸基と活性水素を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート (B) の当量比が 1 以上であることを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 8 の何れか一つに記載の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を含んで成るジェットインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子と、その製造方法、並びに該顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク用インクに関する。

10 【0002】 本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において皮膜形成性を有し、しかも耐光性に優れた皮膜を形成するものであり、本発明のポリマー微粒子を含んで成るインクは、インクジェット記録方式に好適な解像度の優れたインクを与えるものである。

## 【0003】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの無駄がなく、用紙に普通紙が使用できるため、経済的であり、カラー化が容易で高品位の印刷が得られ、印刷時の騒音も少ない等幾多の利点を有している。

20 【0004】 しかし、インクジェット記録方式に用いられるインクは、基本的に水溶性樹脂を主体とする水性インクが用いられているため、従来の印刷物は水や汗によって滲みを生じ、印刷部が不鮮明になり易く、更に摩擦性、耐久性に劣る等、改善すべき問題点を有していた。

【0005】 これらの欠点を改善する方法として、既に幾多の試みがなされ、従来の水溶性樹脂に代わるバインダーとして、例えば、特公昭 58-45272 号公報においては、予めポリオールとジイソシアネートから調製した 0.01～1.0 ミクロンの粒子径を有するポリウレタンラテックスに、アセトンと酢酸エチルの混合溶剤などの有機溶剤の存在下に疎水性の染料を添加、混合することにより該染料を内包せしめたポリウレタンラテックス粒子と水性媒体から成るインクが開示されている。

30 【0006】 また特開昭 62-95366 号公報においては、水不溶性有機溶媒中にポリマー組成物と有機油溶性染料を水不溶性の有機溶剤中に溶解せしめ、得られた溶液に水性相水-表面活性剤混合物を加え、得られた混合物の乳化を行い、その後、該混合物から溶媒を蒸発させ、それによって水性相に懸濁したポリマー粒子中に内包された染料を含むインクを得ることからなるジェット複写法用インク組成物の調製方法が開示されている。

40 【0007】 また更なる改良方法として特開平 6-145570 号公報では、水に不溶な樹脂エマルジョン、例えば、ポリアクリル酸エステルエマルジョンを用いて顔料と高分子分散剤を含むインクジェット記録用インクにおいて、その組成成分比を規定することにより、滲みの無い高品位のインクが得られることを提案している。しかしながら、これらは従来からの欠点を充分に克服できるものではなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、顔料を内包し、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの詰まりがない顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意研究を行い、超微粒子顔料を内包し、室温に於いて皮膜形成性を有し、有機溶剤に不溶なポリマー微粒子、好ましくは架橋構造を有するウレタン系ポリマー微粒子をインクジェット記録用のインクに用いることにより、従来の課題が一挙に解決されることを見いだして、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は顔料を内包し、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm

(1μm)以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値に於いて1.3以上であり、かつ、室温で皮膜形成性を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は有機溶剤に不溶であること、特に該溶剤がアセトンであることを特徴とする。

【0011】詳しくは、本発明のポリマー微粒子は架橋構造を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子であり、更にポリマー微粒子がウレタン系微粒子であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。また本発明のポリマー微粒子はイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。

【0012】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、好ましくはイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分として反応して得られるウレタン系微粒子であり、更にウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子である。

【0013】本発明は、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と平均粒径が50nm以下の顔料とを予め混合した後、ウレタン系微粒子を調製することを特徴とする、上述の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法を含むものであり、特に、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)として分子中にカルボキシル基を有するものを用いること、該カルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法であ

る。

【0014】更に詳しくは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)とポリアミン(C)との水酸基と活性水素を有するアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート(B)の当量比が1以上であることを特徴とする、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造方法である。また本発明は、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の構成成分として含んで成るジェットインクを含むものである。

10 【0015】以下に、本発明の内容を具体的に説明する。なお、一般にジェットインク、またはインクジェットインクなる言葉を用いるが、これは、いずれもインクジェット方式による記録、ないし印刷に用いるインクを意味するものである。日本語では、インクジェット記録用インク、あるいはインクジェット印刷用インクなる用語等が用いられているが、英語では、インクジェットインク(InkJet Ink)なる用語が用いられている例が見られるが、本発明ではこれらをジェットインクと称する。

20 【0016】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子に包含させる顔料の例を色別に示す。黒顔料としてはカーブボンブラックが挙げられ、ファーンズ法、チャンネル法、サーマル法、ランプ法、アセチレン法で製造された方法が挙げられるが、新たな製造方法で得られたものでも使用可能である。他に松煙、黒鉛(グラファイト)、鉄黒(アイアンブラック)が挙げられる。

【0017】白顔料の例としては酸化チタン、塩基性炭酸塩、塩基性硫酸塩、リン酸(Zn, K, Al, Na)、モリブデン酸(Zn, Ca)、亜鉛華(酸化亜鉛)、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、ご粉、石膏、アルミナ白、クレー、硫酸鉛、シリカ、コロイダルシリカ、タルク等が挙げられる。

【0018】黄顔料の例としては、無機顔料に黄鉛、合成酸化鉄黄、透明べんがら(黄)、チタンエロー、(Cr, Ni)、亜鉛黄(ジクロ)、ストロンチウムクロメート、鉛シアナミド、マビコエロー、カドミウムエロー、黄色酸化鉄等が挙げられる。有機顔料としてはモノアゾエロー(C. I. P. Yellow-1, -3, -97, -116)、ポノアゾエロー(C. I. P. Yellow-93)、

40 【0019】金属錯塩アゾエロー(C. I. P. Yellow-117)、ベンズイミダゾロンエロー(C. I. P. Yellow-109, -139)、イソインドリンエロー(C. I. P. Yellow-110)アンスラピリミジンエロー(C. I. P. Yellow-108)、キノフタリンエロー(C. I. P. Yellow-138)が挙げられる。

【0020】赤顔料の例としては、無機顔料にベンガラ、透明べんがら、鉛丹、モリブデートオレンジ、カドミウムレッド、亜酸化銅、塩基性クロム酸鉛が挙げられ

る。有機顔料としてはモノアゾレッド (C. I. P. Red-3, -5, -48, -112, -170)、モノアゾボルドー (C. I. P. Red-58)、モノアゾマルーン (C. I. P. Red-63)、ポリアゾレッド (C. I. P. Red-214, -242)、キナクリドンマゼンダ (C. I. P. Red-202)、キナクリドンマルーン (C. I. P. Red-206)、

【0021】キナクリドンスカーレット (C. I. P. Red-207)、ピランスロンレッド (C. I. P. Red-216)、臭素化アントラントロンレッド (C. I. P. Red-68)、チオインジンゴボルドー (C. I. P. Red-88)、ペリレンレッド (C. I. P. Red-190, -224)、ペリレンオレンジ (C. I. P. Red-149)、ペリレンマルーン (C. I. P. Red-179)、ジケトピロロピロロン (C. I. P. Red-254)、レーキレッド4R (C. I. P. Red-3)、

【0022】パーマネントカーミンFB (C. I. P. Red-5)、ブリリアントファーストスカーレット (C. I. P. Red-22)、ピラズロンレッド (C. I. P. Red-38)、ウオッチングレッドBa (C. I. P. Red-48:1)、ウオッチングレッドCa (C. I. P. Red-48:2)、ウオッチングレッドSr (C. I. P. Red-48:3)、ウオッチングレッドMn (C. I. P. Red-48:4)、リソールレッドBa (C. I. P. Red) (C. I. P. Red-49:1)、レーキレッドC (C. I. P. Red-53:1)

【0023】、ブリリアントカーミン6B (C. I. P. Red-57:1)、ボルドー10B (C. I. P. Red-63:1)、ローダミン6Gレーキ (C. I. P. Red-81)、キナクリドンマゼンダ (C. I. P. Red-122)、縮合系アゾレッド (C. I. P. Red-144)、ナフトールASレッド (C. I. P. Red-146)、イソインドリノンレッド (C. I. P. Red-180) が挙げられる。

【0024】青顔料の例としては無機顔料に紺青、群青、君青、コバルトブルー等が挙げられる。有機顔料としては銅フタロシアニンブルー (C. I. P. Blue-15)、メタルフリーフタロシアニンブルー (C. I. P. Blue-16)、インダスロンブルー (C. I. P. Blue-60)、銅フタロシアニンブルー $\alpha$ 型 (C. I. P. Blue-15:1)、

【0025】銅フタロシアニンブルー $\alpha$ 型 (C. I. P. Blue-15:1)、銅フタロシアニンブルー $\beta$ 型 (C. I. P. Blue-15:3)、銅フタロシアニンブルー非結晶非凝集 $\beta$ 型 (C. I. P. Blue-15:4)、ファーストスカイブルー (C. I. P. Blue-17:1)、アルカリブルートナーが挙げられる。

【0026】オレンジ顔料の例としてはベンズイミダゾンオレンジ (C. I. P. Orange-17:1)、キナクリドンゴールド (C. I. P. Orange-49)、ジスアゾオレンジ (C. I. P. Orange-13)、バルカンオレンジ (C. I. P. Orange-16) が挙げられる。

【0027】緑顔料の例としては無機顔料に酸化クロム、クロムグリーン等が挙げられる。有機顔料としては金属錯塩グリーン (C. I. P. Green-10)、銅フタロシアニングリーン (C. I. P. Green-7)、臭素化銅フタロシアニングリーン (C. I. P. Green-36) が挙げられる。その他蛍光顔料、パール顔料、アルミニウム粉、ブロンズ粉等が挙げられる。

【0028】本発明のインクジェットインク用ポリマー微粒子に内包される顔料の粒子径は小さい方が好ましく、一次粒子の平均粒子径が50nm以下、好ましくは35nm以下、更に好ましくは20nm以下が好ましい。また本発明のジェットインクに用いられる顔料は、2種以上の顔料の併用、あるいは顔料と染料の併用でも良い。

【0029】本発明のインクジェット用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクのジェットインク中の顔料の含有量は、顔料がポリマー微粒子に1~30重量%含まれるポリマー微粒子を用いることにより、インク中の該ポリマー微粒子の含量が1~50重量%であり、インク全体としての顔料含有量が2~10重量%のものである。

【0030】本発明で言う耐光性に優れるとの判断基準は、本発明の微粒子を用いたジェットインクをインクジェットプリンターにてコート紙に印字して作成したサンプルをキセノンフェードメーターに100時間暴露し、色の変化が認められないことを目安とするものである。本発明のポリマー微粒子が耐光性に優れるのは、微粒子を構成するポリマー粒子中に超微粒子顔料が内包されていることに起因する。この為、粒子内部に顔料が良好に分散されているポリマー微粒子が好ましい。

【0031】また、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子は、ジェットインクがインクジェットの微細なノズルを通過して記録に用いられるものであるため、該ポリマー微粒子の粒子サイズは重要で、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒径は5~700nmで、かつ最大粒径が1000nm (1 $\mu$ ) 以下のものである。

【0032】これらの製造の為には、平均粒径、及び最大粒径の値と粒度分布に関して、必要に応じて、微粒子の特別な粒度設定、管理が必要とされると共に、管理基準を任意に設定し、球状で粒度の揃った微粒子を製造し得ることが重要である。

【0033】本発明におけるポリウレタンポリ尿素粒子

は通常、その製法からほぼ球状であり粒径も球を基本形状として求められる。こうした粒子は通常、粒径が不均一な多数の粒子から構成されているので、平均粒径と粒度分布によりその構成を表現する必要がある。

【0034】本発明者らは、既に粒度の数値管理に関する最適の方法として、信頼性工学の分野で、従来から広く用いられているワイブル確率分布の形状パラメーターの $m$ 値で微粒子の粒度分布を数値表現できる方法を報告している（高分子論文集、50巻、No. 5、1993年）。

【0035】平均粒径とは、一般的に個数平均、長さ平均、面積平均、体積平均があるが、本発明という平均粒径とは、通常用いられる体積平均である。またワイブル分布とは、下記の式1で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m] \quad (\text{式1})$$

（式中、 $F(t)$ はワイブル分布関数、 $t$ は粒径、 $\eta$ は尺度母数、 $m$ は形状母数である。）

【0036】なお、ワイブル確率分布において粒度分布を表す形状母数 $m$ 値は、値の高いほど粒度の揃っていること、即ち、粒度分布のシャープなことを示している。もちろん、ワイブル分布で全ての粒度分布を完全に表現する事はできないので、最大限に近似できた値を用いる。

【0037】本発明のポリマー微粒子の粒度は、 $m$ 値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上の粒度の揃ったものであることが望ましい。本発明のポリマー微粒子は、既に記述した如く室温で皮膜形成性を有し、更に望ましくは有機溶剤に不溶なものであり、ジェットインクに求められる性能の面から、耐久性等の優れたウレタン系の架橋微粒子が好ましいものであり、更にウレタン系架橋微粒子にあっては、ウレタン結合を有する架橋構造を有するものが特に好ましいものである。

【0038】上記の平均粒径を有するウレタン系架橋微粒子の製造方法については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

a) 特公平3-12563号公報においては、4級アンモニウム基を含有し、自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用し、有機溶剤で希釈した状態で分散、脱溶剤してウレタン系架橋微粒子を水分散体として得る方法や、

【0039】b) 特開平3-128912号公報、及び  
c) 特開平4-249517号公報等においては、前記の公告特許と同様に自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用してポリアミンを含む水中に分散し、ウレタン尿素架橋微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。

【0040】更に改良されたウレタン系架橋微粒子とし

ては、d) 本発明者らの発明になるイオン対を形成し得る基を有するポリオールとポリイソシアネートをポリアミンを含む水中に分散せしめて得られるウレタン尿素架橋微粒子が挙げられる。

【0041】なお、ウレタン尿素架橋微粒子なる名称は、従来は微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的に粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究結果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている（Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference, 43頁）。

【0042】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子にあっては、上記のa)～d)の特許に記載されたウレタン系架橋微粒子は、従来の微粒子に比較して好ましいものではあるが、その中にあっても、特にd)に記載されたポリマー微粒子が特に好ましいものである。

【0043】即ち、上記、a)～c)に記載された特許では、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー中に顔料を分散させることが必要であるが、イソシアネート基は水、湿気に対して敏感であるため、微粒子は顔料中に含まれる水分、空気中の湿気の影響を受け易く、製造上においては品質安定化のために相当の配慮が必要である。

【0044】一方、d) 本発明者らのポリマー微粒子を顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の製造に用いると、顔料に対して安定性が良い、変質の心配の無い、イオン対を形成し得る基を有するポリオールに、予め顔料を安定的に充分分散させることが出来る。

【0045】次いで該ポリオールをポリイソシアネートと混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して粘度調製の後、ポリアミンを含む水中に分散させ、イソシアネート基とアミノ基との尿素化反応により、微粒子表面にシェルを形成させ、更に、微粒子の内部はポリオール分子中の水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応によって架橋硬化せしめせることにより、顔料を内包する本発明のジェットインク用のポリマー架橋微粒子を極めて容易に、かつ安定して得ることができる。

【0046】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系架橋微粒子は、平均粒子径が5～700nmで、最大粒子径が1000nm以下であり、かつ粒度分布がワイブル確率分布の $m$ 値で1.3以上で、室温で皮膜形成性を有し、かつ有機溶剤に対して不溶であるポリマー微粒子であり、望ましくはウレタン系架橋微粒子である。

【0047】該微粒子の好適なものは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、ポリアミン(C)を必須の成分して反応して得られる顔料を内包する架橋微粒子である。なお、その際、ウレタン系架橋微粒子は、通常、水分散体の形

で得られるものである。

【0048】本発明に用いられる、イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)は、対イオンとなり得る基の存在下でイオンを形成して親水性を付与すると共に、更にポリイソシアネートと反応性を有する、少なくとも2個以上の水酸基を併せ持つ、数平均分子量300~10,000を有するポリオールである。

【0049】例えば、分子中にカルボキシル基を有し、該カルボキシル基をアミンやアンモニア等の塩基で中和することによって塩を形成し得る、数平均分子量300~10,000を有するポリオールであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸エステル基、あるいは三級アミノ基等が挙げられる。

【0050】この中にあって、微粒子の種々の性能面でのバランスが取り易く、操作が容易で、好ましいものの一つとして、カルボキシル基を挙げることができる。即ち、カルボキシル基を有するポリオールは、アミン等の塩基で中和して4級化することにより、容易にイオン対を生成する。カルボキシル基を含有したポリオールは、通常、公知の方法によって容易に製造できるものである。それらのうち、特に代表的なものを例示すれば、例えば、

【0051】カルボキシル基を有する、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ロジン変性アルキドポリオール、フェノール樹脂変性ロジンエステル、ポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、シリコン変性ポリオール、又はフッ素ポリオールなどが挙げられる。

【0052】イオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)としては、上記の各種ポリオールのカルボキシル基の代わりに、アミノ基を有するポリオールも当然のことながら用いることが出来る。上記のイオン対を形成し得る基を有するポリオール(A)の代表的な幾つかのポリオールについて、その原料、製法等に関する説明を記ならば、以下の通りである。

【0053】a) ポリウレタンポリオールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシビパリルヒドロキシビバレート等の2官能のアルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンもしくはヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の3官能以上のアルコール類、

【0054】ポリプロピレングリコール、ポリルロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール等、及び/又は上述した各種ポリオール類の少なくとも1種以上と、後掲するジイソシアネート化合物(モノマー)及びそれらの化合物から誘導されるポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とを反応せしめて得られるカルボキシル基を有するポリオール等をその例として挙げる事ができる。

【0055】b) アクリルポリオール、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート、及び $\beta$ -ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基含有アクリル単量体と、メタアクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体、更にこれらと共重合可能な他のアクリル単量体、

【0056】例えば、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、エチルアクリレート等、マレイン酸ジブチル、スチレン等の共重合せしめた、水酸基とカルボキシル基を分子中に有するアクリル重合体がアクリルポリオールの例として挙げられる。なお、上記のカルボン酸基含有アクリルポリオールは、その設計により、1分子中に任意の数の水酸基を有するものを容易に得ることができる。

【0057】c) ポリエステルポリオールは、上掲の如き各種多価アルコールの1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合により得られる、分子中にカルボキシル基を残存せしめたポリエステルポリオールであれば良い。ここに言う多価カルボン酸の代表的なものとしては、以下のものが挙げられる。

【0058】即ち、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、又は2,5,7-ナフタレントリカルボン酸などである。

【0059】d) ラクトン変性ポリエステルポリオールは、例えば、その一例として上記、a)に記載したポリエステルポリオールを用いて $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンもしくは3-メチルー $\delta$ -バレロラクトンの如き各種ラクトン類と開環重合によって容易に得られるものであり、分子中にカルボキシル基を残存させた形のラクトン系ポリエステルポリオール類である。

【0060】e) ポリエステルアミドポリオールは、アミノアルコール、例えば、エタノールアミンを上掲したポリエステルポリオールの原料の一つとしてと共縮合させることによって得られる分子中にカルボキシル基を残

存させたものが、その例として挙げられる。

【0061】f) アルキドポリオールは、例えば、上記、a) ポリエステルポリオールの製造に於いて用いられる2官能アルコール類の一部に変えて、各種の油脂類とグリセリンのエステル交換によって得られるモノグリセライドを用いることにより、容易に製造できる物である。

【0062】g) ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレン・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルグリコール類、

【0063】或いはトリオール類等の少なくとも1種以上と、後掲する2、ないし3官能以上のポリイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とのウレタン化反応生成物や、上掲したポリエーテルポリオール類の少なくとも1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合によって得られるものである。

【0064】i) ポリチオエーテルポリオールは、チオジグリコールと、上掲の多価アルコール類、多価カルボン酸類とホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類との縮合反応によって得られる、分子中にカルボキシル基を含有するポリチオエーテル類が、その例として挙げられる。

【0065】j) ポリカーボネートポリオールは、上掲の多価アルコール類とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートと反応させることによって得られるカルボキシル基を有するポリオールがその例として挙げられる。

【0066】k) ポリアセタールポリオールは、例えば、グリコール又はヘキサンジオール、或いはトリメチロールプロパン等とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したポリオール類とをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるカルボキシル基含有ポリオールがその例として挙げられる。

【0067】l) ポリオレフィンポリオールは、例えば、水酸基を末端に有する多官能のブタジエンプレポリマー、イソプレンプレポリマーに、マレイン酸、或いはイタコン酸等を付加せしめることにより、得られる分子中にカルボキシル基を有するポリオールを、その例として挙げることができる。

【0068】m) エポキシ変性ポリエステルポリオールとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、一価及び／又は多価アルコールのグリシジルエーテル、あるいは一塩基酸及び／又は多塩基酸のグリシジルエステルの如き各種のエ

ポキシ化合物を、上掲したポリエステルポリオールの合成時に、1種以上併用して得られる多官能のポリオールである。

【0069】n) シリコンポリオールは、分子中にシロキシ結合を有するポリオールであり、反応性基を有するシリコン化合物を、上掲したそれぞれのポリオールの原料の1部として反応させて得られる各種シリコンポリオールが挙げられる。反応性基を有するシリコン化合物として代表的なものを示せば、

【0070】水酸基を有するシリコン化合物としては、X-22-160-AS、X-22-160A、X-22-160B、X-22-160C等（信越シリコン株式会社製）や、SH-3746、SF-8428、SH-3771、BY-16-036、BY-16-027、BY-16-038（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0071】アミノ基を有するシリコン化合物としては、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161-C（信越シリコン株式会社製）等や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-841、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0072】及びグリシジル基を有するシリコン化合物としては、X-22-163AS、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C（信越シリコン株式会社製）や、SF-8413、SF-8411（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、ビニル基を有するシリコン化合物としては、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C（信越シリコン株式会社製）等、

【0073】チオール基を有するシリコン化合物としては、X-22-167AS、X-22-167A、X-22-167B、X-22-167C（信越シリコン株式会社製）等が挙げられる。3官能以上のシリコンポリオールは、上掲した3官能性以上の各種ポリオールの合成時に、上記した各種の反応性を有するシリコン化合物を反応させることによって得られる。

【0074】o) フッ素ポリオールは、分子中にフッ素原子を有するポリオールであり、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、（パー）フルオロアルキルエーテル（但し、アルキル基の炭素数1～18）又はアルキル基がC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルに代表されるフッ素ビニル単量体と、水酸基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合して得られる、分子中にカルボキシル基を含有する多官能のフッ素ポリオールが挙げら



れる。

【0075】本発明においては、上記の各種ポリオール(A)を、単独、もしくは2種以上併用しても良い。ポリオール(A)の数平均分子量としては、300~50,000、好ましくは500~30,000、更に好ましくは1,000~10,000であることが、ポリマー微粒子内部の十分な架橋のために好適である。

【0076】またポリオール(A)は、有機溶剤に溶解され、希釈された形で、反応に用いられても良い。ポリオール(A)に含有されるイオン対を形成し得る基、例えばカルボキシル基などの酸基の場合には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミンやアンモニア等の塩基で中和した塩、即ち、4級アンモニウム塩、即ちイオン対の形で使用される。

【0077】上記の如く、イオン対を形成し得る基は本発明のポリオール(A)中に容易に導入することが出来るものであり、イオン対を形成し得る基としては、カルボキシル基がその代表例であり、カルボキシル基を有するポリオールの場合、その濃度は酸価で15~100、好ましくは20~60程度のものが、安定な微粒子の水分散体を得る上で有効である。該ポリオール(A)の酸価が低すぎると本発明の微細な粒度の微粒子の生成が難しく、酸価が高すぎる場合には微粒子の耐久性等の性能面で好ましくない。

【0078】ポリオール(A)として一般的なものとしては、ポリエステルポリオール、アルキドポリオール、ポリウレタンポリオール、ヒドロキシル基含有ビニル共重合体等があげられるが、これらのポリオールに限定されるものではなく、必要に応じて、その他のポリオールも使用し得るものである。

【0079】一方、ポリイソシアネート(B)を構成するイソシアネート類としては、それら自体が公知であるようなものは、一般的に使用しうるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、

【0080】トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はトリフェニルメタントリイソシアネートの如き芳香族ジ-ないしトリイソシアネートモノマー類や、水添トリレンジイソシアネート、

【0081】水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートの如き脂肪族、又は脂環式ジイソシアネートモノマー類などが挙げられる。本発明には、これらの単独もしくは、2種

以上から構成されるポリイソシアネート(B)を単独もしくは、2種以上の併用してもよい。

【0082】あるいは、これらの各種ジイソシアネートモノマー類から誘導される3官能以上のポリイソシアヌレート型ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネート又はビュレット型ポリイソシアネートの如き各種のイソシアネートプレポリマーもポリイソシアネート(B)として好ましく使用することができる。

【0083】更に、特に望むならば、上掲された如き各種のイソシアネートモノマー類やポリイソシアネート類の1種以上と、上掲された多価アルコール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、

【0084】ラクトン変性ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アルキドポリオール、ポリエーテルポリオール、変性ポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリオレフィンポリオール、エポキシ変性ポリオール、

【0085】シリコンポリオール、又はフッ素ポリオールの如き各種ポリヒドロキシ化合物の1種以上とをウレタン化反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン変性ポリイソシアネートプレポリマー類などを、用いても良く、これらは単独使用で使用するほかに、2種以上の併用でもよい。

【0086】ポリイソシアネート(B)の選択に当たっては、耐候性や機械的物性などを考慮した場合には、原料イソシアネートモノマーの種類としては、脂肪族系及び/又は脂環式系が好ましい。更に、取扱い上の安全性や、毒性を考慮した場合には、ポリイソシアネート(B)としては、これらのイソシアネートプレポリマーを用いるのが好ましい。

【0087】ポリイソシアネート(B)の数平均分子量は、性能の優れた架橋微粒子を得る上から、100~3,000なる範囲内、好ましくは200~2,000、更に好ましくは400~1,500なる範囲内にあることが望ましい。

【0088】本発明において使用する好適なポリアミン(C)は、公知慣用のジアミン、ポリアミン又はそれらの混合物であるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げれば、1,2-エチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、ヒドラジン、ヒドラジン-2-エタノール、ビス-(2-メチルアミノエチル)-メチルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、

【0089】N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1-アミノエチル-1,2-エチレンジアミン、ビス-(N,N'-アミノエチル)-1,2-エ



チレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、2,4,6-トリアミノトルエントリハイドロクロライド、1,3,6-トリアミノナフタレン、イソホロンジアミン、

【0090】キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルメタン又は水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいは、X-22-161-AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C（信越シリコン株式会社製）や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等のシリコン系ポリアミン類、

【0091】更に、ジエチレントリアミンなどのポリアミン類に、パーフルオロオクチルクロライドやパーフルオロオクチルスルホライドなどのパーフルオロアルキル化合物を付加した化合物に代表されるフッ素系ポリアミン類などの、ポリアミンモノマーの誘導体などが挙げられるが、耐候性の観点からは、脂肪族系及び／又は脂環族系の使用が望ましい。

【0092】本発明における好ましいポリマー微粒子を得るための一般的な手順は、本発明者等の発明になる方法を挙げることが出来る。即ち、本発明の微粒子、ウレタン系架橋微粒子は、イオン対を形成し得るポリオール（A）、例えば、カルボキシル基を有するポリオールを顔料と混合後、三級アミン、或いはアンモニアにより中和（四級化）し、これを速やかにポリイソシアネート（B）と混合し、ポリアミン（C）を含む媒体、通常、水媒体中に分散、熟成せしめることにより得られるものである。

【0093】上記の微粒子を得る方法においては、ポリオール（A）の水酸基とポリアミン（C）のアミノ基の当量の総和に対し、ポリイソシアネート（B）の当量が1以上であることが好ましい。

【0094】更に詳しくは、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）のヒドロキシ基当量とポリイソシアネート（B）のイソシアネート基当量との比率を0.1:1~0.9:1、好ましくは0.1:1~0.8:1、更に好ましくは0.2:1~0.7:1なる範囲で両成分を混合し、これら両成分の混合物それ自体が、三次元架橋し得る組成にすることが好ましい。

【0095】即ち、該混合物を完全にウレタン化反応した際はゲル状になり、溶剤に溶解しないような配合にすることが必要である。また、ポリアミン（C）は、イソシアネート基の1当量につき0.2~1.0当量、好ましくは0.3~1.0当量、更に好ましくは0.4~0.9当量を添加する。

【0096】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子においては、粒子内部におけるウレタン化反応

を三次元的に進行させることで、従来技術では得られなかった粒子全体の強靱性や耐溶剤性の向上が図られる。粒子内部の三次元的ウレタン化反応の為に、使用するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）は、その全てが3官能以上の官能基を有する必要はないが、少なくともその一部は、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）である必要がある。また3官能以上のポリアミンを添加することも有効である。

【0097】即ち、使用する反応成分として、3官能以上の官能基を有するポリオール（A）及び／又はポリイソシアネート（B）をポリオール（A）とポリイソシアネート（B）との総量中の、少なくとも0.1モル%以上、好ましくは0.2モル%以上、更に好ましくは0.3モル%以上用いて、残りは通常2官能性のイオン形成性を有するポリオール及び／又はポリイソシアネートを使用して、良好な粒子内部の三次元架橋構造を得ることができる。

【0098】本発明に言う三次元架橋構造とは、アセトン24時間浸漬によるゲル分率測定法で、ゲル分率が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%であるものを言う。

【0099】本発明に於いては、水相中に分散される有機相に、必要に応じて、非反応性の有機溶剤を添加して粘度を低下せしめ、水相への分散性を向上せしめることができる。使用できる有機溶剤としては、イオン対を形成し得る基を有するポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、有機金属触媒（ウレタン化触媒）、及びポリアミン（C）と非反応性の溶剤であれば良い。

【0100】これらの溶剤としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン系、芳香族系又は脂肪族系炭化水素が適しており、就中、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジフェニルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン又はミネラルスピリットなどが適している。これらの有機溶剤は、必要に応じて、微粒子形成中あるいは微粒子形成後に、加熱や減圧などの処理、溶剤置換等により除去あるいは置換してもよい。

【0101】また有機相が分散される水相は、ノニオン系、アニオン系、又はカチオン系の各種の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシルアルキルセルロース、アラビアゴム、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン及びエチレン無水マレイン酸共重合体などの各種保護コロイドから選ばれる1種以上を含有しても差し支えないが、特に耐水性等を必要とする場合は、上記界面活性剤や保護コロイドの使用は好ましくない。

【0102】本発明は、ウレタン系微粒子の内部においては積極的にウレタン化反応をさせることに特徴の一つ

を有するものであるが、公知の如く、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン化反応は、特にイソシアネート基が脂肪族あるいは脂環族系に基づく場合には、アミノ基との尿素化反応に比較して反応速度が遅い傾向にある。

【0103】周知の如く、水とイソシアネート基との反応性はヒドロキシル基との反応性に比較して極めて遅く、通常ポリアミン（C）の添加により形成される外壁による隔離効果により、水分の微粒子内部への浸透は無視できる処から、反応温度を上げ、時間をかけることによって、微粒子内部でのウレタン化反応を実施するという目的は達成できるが、有機金属触媒の使用による反応促進が好ましい。

【0104】これらの有機金属触媒としては、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応を促進せしめる公知慣用のナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、テトラ-*n*-ブチル錫、トリ-*n*-ブチル錫アセテート、*n*-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキサイド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫又はカリウムオレエートの1種以上が用いられる。

【0105】即ち、該有機金属触媒を有機相に対して5～10,000ppm、好ましくは、8～5,000ppm、更に好ましくは10～1,000ppmなる範囲で添加することにより、極めて短時間に強靱な架橋微粒子が形成される。

【0106】触媒の添加方法としては、有機相を水相中に分散せしめる工程とポリアミン（C）を添加する工程との間で行うことによりポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得ることができるが、触媒を水分散化（微細分散化）に先だって、有機相中に添加せしめることがより好ましい。

【0107】水分散化（微細分散化）に先だつての該触媒の有機相への添加は、水相への分散化後に該触媒を添加するよりも、水の影響が無く、有機相中のポリオール（A）とポリイソシアネート（B）との混合物に、触媒が均質に分散できることから、微粒子内部の架橋が均質となり高品質のポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体を得るため、より好ましい結果を与える。

【0108】ポリアミン（C）を添加した後の当該触媒の添加は、微粒子外壁が形成されつつある状態のために、当該触媒が粒子内部に取り込まれ難くなり、微粒子内部のウレタン化反応の促進性が低下する傾向にある処から、あまり好ましくない。

【0109】本発明により製造されるポリマー微粒子の場合は、微粒子に内包させる顔料を、予め有機相中のポリオール（A）に分散・内包あるいは溶解させておくことができるため、一層安定した品質の微粒子の極めて容易に得られる利点がある。

【0110】また、一方、本発明のポリマー微粒子に

は、特に望むならば、顔料以外にも芯物質として、様々なものを内包せしめることができる。かかる内包用の芯物質は有機相中に存在させて、ポリウレタンポリ尿素架橋微粒子分散体内部に取り込むものであるが、こうした芯物質の範囲や種類などは、特に限定されることなく広範囲に及ぶものである。本発明における芯物質の主たるものは、当然のことながら顔料であるが、場合によっては、更に香料、磁性物質、発泡剤などを併用しても良い。

【0111】ポリマー微粒子の設計に際しては、有機相を構成するポリオール（A）中のイオン対を形成し得る基の種類、使用量、中和度、あるいは分散工程での攪拌速度や反応温度などの諸条件を適宜選択することにより、顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子として好適なポリマー微粒子の架橋密度及び粒子径を自由に設計し調整することができる。

【0112】本発明のポリマー微粒子の平均粒子径は、動的光散乱測定法による測定、例えば、大塚電子株式会社製の粒度分布計「Photo-LAP-3000/3100」で容易に測定できるものである。本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の平均粒子径は、5～700nm、好ましくは、10～500nmなる範囲であり、最大粒径は1000nm以下、好ましくは800nm以下で、かつ粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターの*m*値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上のものである。

【0113】平均粒子径が700nmを越えると、インクジェットの径内を詰まらせる原因になるため好ましくない。また粒子径にばらつきが大きい、即ち、粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターの*m*値が1.2以下であると、全く顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子として使用にできないものではないが、インクジェット装置内の詰まりを発生させ易く、また最大粒子径が1000nmを越えるものが生成しやすく、好ましくない、この為、必要に応じて、0.1μm程度の孔径を有する、ろ過膜等で、粒子径の大きなポリマー微粒子を除去することもできる。

【0114】本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子の最も重要な特徴は、既に述べた如く室温で皮膜形成性を有し、有機溶剤に不溶な点にあり、本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を用いることにより、従来には見られなかった優れた性能のジェットインクが得られるものである。

【0115】インクジェットの方式には、サーマルバブルジェット方式、ピエゾ方式、コンテニユアス方式（連続型）等があり、それらへ用いるジェットインクとしては、インクの粘度等、各々の方式に適した配合に変える必要はあるが、基本的には本発明の顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子を用いれば、他成分の簡単な配合の変更により、いずれの方式のインクジェットにも対応

することができる。

【0116】本発明のジェットインクは、本発明の顔料を包含するジェットインク用ポリマー微粒子、主溶剤である水、更に必要に応じて、乾燥防止剤を含有するものである。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。インクジェット用インクの主溶剤である水は、ノズル目詰まりを回避するために、濾過されたイオン交換水以上のグレードの水を使用することが好ましい。

【0117】このような乾燥防止剤としては、従来からインクジェット用インクに用いられている溶剤を用いることができ、例えば、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキサイド、イミダゾリジオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0118】これら乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。また、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えても良い。

【0119】かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成する範囲であればよく、特に限定されないが、最終的に得られるジェットインク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0120】更に特に望むならば、アクリル酸樹脂・ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂、炭酸ナトリウム・水酸化カリウム・N-メチルジエタノールアミン・トリエタノールアミン等のアルカリ性のpH調整剤、酢酸・グリコール酸等の酸性のpH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のためのアニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤、

【0121】安息香酸Na・デヒドロ酢酸Na・2-ピロリジンチオール-1-オキサイドNa塩等の防腐・防かび剤や、エチレンジアミン四酢酸4Na等のキレート剤等を必要に応じて各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤の添加量は一般に0.01%~数%以内である。

【0122】以下、本発明を参考例、実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0123】

【実施例】

(参考例1) (イオン対を形成し得る基を有するポリオ

ール(A)の調製例)

2,2-ジメチロールプロピオン酸65部と、ポリエステルポリオール(平均分子量=2000)326部とメチルエチルケトン500部とをフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら50℃まで升温し、イソホロンジイソシアネート109部を投入した後、80℃まで升温し2時間反応した。

【0124】赤外吸収線スペクトル分析(以下、IRと称す。)で、イソシアネート基が無くなったことを確認し、不揮発分が80%、溶液酸価が26、溶液水酸基価26で、25℃におけるガードナー粘度がZ6なる目的樹脂を得た。これをPO-1とする。

【0125】(参考例2) (イオン形成性を有するポリオール(B)の調製例)

椰子油250部、フタル酸100部、ジメチロールプロピオン酸157部、トリメチロールプロパン30部とキシレン500部とをフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、75℃に保持し12時間反応させて、不揮発分50%で油長65%、溶液酸価が40、溶液水酸基価が30かつ粘度がRなる目的樹脂を得た。これをPO-2とする。

【0126】(顔料) 顔料としてはカーボンブラックの4種類のものを使用した。

(1)「ラーベン5000」(コロンビヤンカーボン株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=8.0nm)を用いたが以下これをCB-1とする。

(2)「MA-100」(三菱化成株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=22nm)を用いたが以下これをCB-2とする。

【0127】(3)「ラーベン520」(コロンビヤンカーボン株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=60nm) 下これをCB-3とする。

(4)「#9」(三菱化成株式会社製カーボンブラック; 平均粒子径=85nm) 下これをCB-4とする。

【0128】(ミルベースの調整例)

(1)PO-1の700部、CB-1の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-1とする。

(2)PO-2の700部、CB-1の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-2とする。

【0129】(3)PO-1の700部、CB-2の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた後、取り出した。これを3パスさせた。以下これをMB-3とする。

(4)PO-2の700部、CB-2の87部、メチルエチルケトン213部を3本ロールで1分間分散させた

後、取り出した。これを 3 パスさせた。以下これを MB-4 とする。

【0130】(5) PO-1 の 700 部、CB-3 の 87 部、メチルエチルケトン 213 部を 3 本ロールで 1 時間分散させた後、取り出した。これを 3 パスさせた。以下これを MB-5 とする。

(6) PO-2 の 700 部、CB-4 の 87 部、メチルエチルケトン 213 部を 3 本ロールで 1 時間分散させた後、取り出した。これを 3 パスさせた。以下これを MB-6 とする。

【0131】(ポリイソシアネート化合物) ポリイソシアネート化合物としては、次のものを使用した。

(1) 「バーノック DN-901S」(大日本インキ化学工業株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートヌレート型ポリイソシアネート樹脂；固形分換算イソシアネート基濃度=17.7%) の固形分を用いた。PI-1 とする。

【0132】(実施例 1) MB-1 の 67 部、PO-1 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0133】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、30 分そのまま攪拌し、さらに 80℃ に 1 時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されている MEK 等を除去せしめた。

【0134】得られた微粒子分散体は、不揮発分 25% で、粒度分布計「Photall LAP-3000/3100」(大塚電子株式会社製；動的光散乱法) による平均粒子径は 206 nm であった。(以下、平均粒子径は該粒度分布計にて同様に測定した。) また、得られた粒度分布より計算されたワイブル確立分布の形状パラメーターの m 値 (以下、m 値と表記する) は 1.4 であった。この微粒子分散体を MG-1 とする。

【0135】(実施例 2) MB-2 の 67 部、PO-1 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0136】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、30 分そのまま攪拌し、さらに 80℃ に 1 時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されている MEK 等を除去せしめた。

【0137】得られた微粒子分散体は、不揮発分 26% で、平均粒子径は 347 nm、m 値は 1.5 であった。この微粒子分散体を MG-2 とする。

【0138】(実施例 3) MB-3 の 67 部、PO-1 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0139】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、30 分そのまま攪拌し、さらに 80℃ に 1 時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されている MEK 等を除去せしめた。

【0140】得られた微粒子分散体は、不揮発分 24% で、平均粒子径は 439 nm、m 値は 3.7 であった。この微粒子分散体を MG-3 とする。

【0141】(実施例 4) MB-4 の 67 部、PO-2 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0142】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、30 分そのまま攪拌し、さらに 80℃ に 1 時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されている MEK 等を除去せしめた。

【0143】得られた微粒子分散体は、不揮発分 25% で、平均粒子径は 419 nm、m 値は 2.1 であった。この微粒子分散体を MG-4 とする。

【0144】(比較例 1) MB-5 の 67 部、PO-1 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0145】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、30 分そのまま攪拌し、さらに 80℃ に 1 時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されている MEK 等を除去せしめた。

【0146】得られた微粒子分散体は、不揮発分 25% で、平均粒子径は 1336 nm、m 値は 1.2 であった。この微粒子分散体を MG-5 とする。

(比較例 2) MB-6 の 67 部、PO-1 の 136 部、トリエチルアミン (TEA) の 11 部 PI-1 の 47.6 部、ジブチル錫ジラウレート の 0.2 部 及び MEK の 140 部を均一に混合し、有機相を得、この有機相を攪拌機により良く攪拌されている水の 570 部との水相に徐々に投入し、黒色の分散体が得られた。

【0147】次いで、この分散体に、水 24 部とジエチレントリアミン 4.2 部との水溶液を徐々に投入し、3

0分そのまま攪拌し、さらに80℃に1時間保持した後、同温度で減圧蒸留して分散液中に含有されているMEK等を除去せしめた。

【0148】得られた微粒子分散体は、不揮発分25%で、平均粒子径は1635nm、m値は1.2であった。この微粒子分散体をMG-6とする。

【0149】実施例1～4、並びに比較例1、2で得られた、それぞれの黒色微粒子分散体を用いて以下のようにしてインクジェット用インクを作成し、比較検討を行ったものを、まとめて表1に示す。耐光性、黒色度、解像度、耐水性の各試験項目とそれぞれの試験概要は以下の通りである。

【0150】（インクの調整と印刷）孔径1.0μmのミリポアフィルターを通した各々の黒色微粒子分散体60部に、グリセリン20部と水20部とを配合し、攪拌混合して評価用のジェットインクを作成し、得られたインクをピエゾ式インクジェットプリンター（シャープ株式会社製IO-735）を用い、富士ゼロックス社製PPC用紙に文字を印刷した。

【0151】（耐光性）：印刷物をキセノンフェードメーター（ブラックパネル63℃、湿度75%）に100時間暴露し、暴露処理前後の色の变化（色素：処理前後のCIE Lab表色法による色の变化の色度座標上での距離）を測定した。

【0152】（黒色度）：印刷物の絶対色度L\*を測定し、印字濃度を評価した。

（解像度）：印刷物をルーペにて拡大し、フェザリングと呼ばれる髭状の線の滲みの程度を目視で判定した。

（耐水性）：印刷物の表面に水を滴下し、外観を判定した。

【0153】孔径1.0μmのミリポアフィルターを通した各々の黒色微粒子分散体をポリプロピレン試験片（150mm×75mm×2mm）にアプリケーションで膜厚60μmとなるように塗布し、室温（20℃）で24時間静置後、60℃で30分乾燥させたフィルムを調整し、以下の造膜性、ゲル分率を測定した。

【0154】（造膜性）：フィルムの造膜性を目視で判定した。

（ゲル分率）：30×20mmに切断したフィルムの重量を測定し、重量既知の金網袋で包んだサンプルを用意した。これをアセトン中に24時間浸漬させた後、フィルムを取り出し、60℃で30分乾燥させ、フィルムの重量を測定した。これによりアセトン浸漬前後のフィルム重量の比率を算出し、ゲル分率を求めた。

【0155】評価判定の基準は、以下の通りである。

◎：良好なもの

○：ほぼ良好なもの

△：軽度の異常が認められるもの

×：部分的に異常がみとめられるもの

××：好ましくない異常が認められるもの

【0156】

【表1】

(インキ評価)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
内包顔料 粒子径(nm)	8	8	22	22	60	85
MG平均粒子径 (nm)	206	347	439	419	1336	1635
MG最大粒子径 (nm)	636	709	839	851	3761	4287
耐光性( $\Delta E$ )	1.5	1.4	1.6	2.1	4.2	3.8
黒色度(L*)	6.3	5.8	7.1	7.3	12.6	13.6
解像度	◎	○	○	○	×	×
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
造膜性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ゲル分率(%)	69	72	68	70	67	70

【0157】

【発明の効果】本発明は、それ自体でフィルム形成能を有し、強固に架橋されていることにより、優れた耐光性、耐溶剤性を有し、かつインクジェットの詰まりがな

30

い顔料含有ジェットインク用ポリマー微粒子、及びそれを必須の成分として用いた、水や汗によって滲みを生じ難く、高解像度で、長く印刷部が鮮明なインクジェット用インクを提供できる。